

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年1月4日 (04.01.2001)

PCT

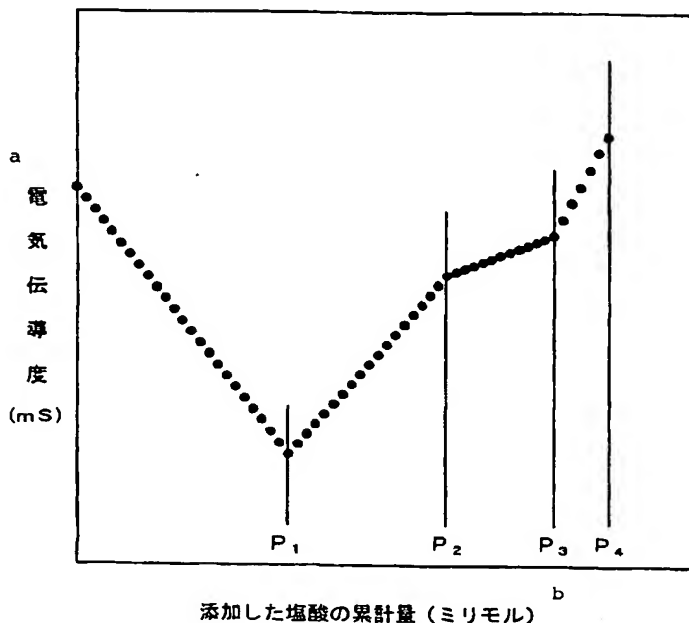
(10) 国際公開番号
WO 01/00726 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 9/10, B29C 41/14, A41D 19/00 100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04169
- (22) 国際出願日: 2000年6月26日 (26.06.2000) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 萩原勝男 (HAGIWARA, Katuo) [JP/JP], 太田久紀 (OTA, Hisanori) [JP/JP]; 〒210-9507 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/181165 1999年6月28日 (28.06.1999) JP
特願平11/182428 1999年6月28日 (28.06.1999) JP
特願平11/215284 1999年7月29日 (29.07.1999) JP
- (74) 代理人: 和田靖郎 (WADA, Yasuro); 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 (81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: LATEX FOR DIP FORMING AND MOLDED OBJECT OBTAINED BY DIP FORMING

(54) 発明の名称: ディップ成形用ラテックス及びディップ成形物



(57) Abstract: A latex for dip forming which is a latex of a copolymer obtained by polymerizing monomers comprising 10 to 90 wt.% conjugated diene, 0.1 to 20 wt.% ethylenic acid, and 10 to 89.9 wt.% other ethylenic monomer(s) copolymerizable with these monomers, wherein the sum of the amount of the acid groups bonded to or adsorbed on the surface of the copolymer as a component of the latex and that of the acid groups present in the aqueous phase of the copolymer latex is 0.1 to 2 meq, in terms of hydrochloric acid, per g of the copolymer. This latex is molded by dip forming to obtain a molding which has no fear of causing protein allergy, feels soft to the touch, and has excellent mechanical strength.

a...ELECTRICAL CONDUCTIVITY (mS)
b...CUMULATIVE AMOUNT OF HYDROCHLORIC ACID ADDED (mmol)

[続葉有]

WO 01/00726 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体10～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体1g当り0.1～2ミリ当量であるディップ成形用ラテックスを用いてディップ成形することにより、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物を得る。

明細書

ディップ成形用ラテックス及びディップ成形物

技術分野

本発明はディップ成形物及びディップ成形用ラテックスに関し、さらに詳しくは、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく機械的強度に優れたディップ成形物及び該ディップ成形物を得るためのディップ成形用ラテックスに関する。

背景技術

従来、ゴム手袋として、天然ゴムラテックスに、加硫剤である硫黄等を配合した組成物をディップ成形したものが使用されてきた。しかし、最近では、天然ゴムラテックスに含まれている天然の蛋白質が、人体の皮膚と接することによりアレルギー反応を引き起こし、発疹、かゆみ等を引き起こすことが問題となっている。

一方、アクリル酸－アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ラテックス等のカルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスに、加橋剤として酸化亜鉛を配合した組成物からディップ成形することも行われている。このようにして得られたディップ成形物は、特に耐油性に優れ、機械的強度が高いため、有機溶剤を使用する作業場などで賞用されているが、反面、風合いが硬いという欠点がある。

そこで、この点を改善する方法として、天然ゴムラテックスとカルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスとを交互に重ねてディップ成形する方法や、カルボン酸変性ニトリル系共重合体ラテックスとカルボン酸変性した合成シス－１，４－ポリイソプレンゴムラテックスを混合して用いる方法（特開昭５３－１０１０３６号公報）などが提案されている。しかし、前者の方法では天然ゴムラテックスを使用するために蛋白アレルギー問題を内在し、また両者の方法とも異種のラテックスを用いることから工程が複雑になり生産性が低いという問題があった。

発明の開示

上記事情に鑑み、本発明の目的は、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物及びそのためのディッ

ブ成形用ラテックスを提供することにある。

本発明者らは、かかる本発明の目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、ラテックスを構成する共重合体の表面の酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量がディップ成形物の風合いに影響を及ぼすことを見出し、この知見に基いて本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 10～89.9 重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当たり 0.1～2 ミリ当量であることを特徴とするディップ成形用ラテックスが提供される。

また、本発明によれば、上記のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明のディップ成形用ラテックスは、共役ジエン単量体 10～90 重量%、エチレン性不飽和酸単量体 0.1～20 重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体 10～89.9 重量%からなる単量体を重合することによって得ることができる。

用いられる共役ジエン単量体は、特に限定されず、具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、2-エチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらの共役ジエン単量体は、1種類を単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いることもできる。上記のうち、1,3-ブタジエン又はイソプレンが好ましく用いられる。この単量体の使用量は、全単量体の 10～90 重量%、好ましくは 20～80 重量%、さらに好ましくは 25～75 重量%である。10 重量%より少なくなると手袋としての風合いが得られなくなるし、逆に 90 重量%より多くなると引張強度及び引裂強度が低下し手袋としての保形性が得られなくなる。

共役ジエン単量体の使用量は、これと併用するその他のエチレン性不飽和単量体の種類に応じて上記範囲内で適宜決定すればよいが、その他のエチレン性不飽和単量体としてエチレン性不飽和ニトリル単量体を使用する場合は、好ましくは単量体の30～90重量%、さらに好ましくは35～80重量%である。また、その他のエチレン性不飽和単量体として芳香族ビニル単量体を使用する場合は、単量体の10～90重量%、好ましくは20～80重量%である。いずれの場合も共役ジエン単量体の量が少なくなるとディップ成形物の風合いが硬くなり、逆に多くなると引張強度及び引裂強度が低下する。

エチレン性不飽和酸単量体は、カルボキシ基、スルホン酸基、酸無水物基等の酸性基を含有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されない。その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の多価カルボン酸無水物；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸等のエチレン性不飽和スルホン酸単量体；(メタ)アクリル酸-3-クロロ-2-リン酸プロピル、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エチル、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸等のエチレン性不飽和リン酸単量体；などを挙げることができる。これらの単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることもできる。また、これらの単量体は単独で使用しても、2種以上を組合せて用いることもできる。上記の単量体の中でも、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体がディップ成形物の風合いと引張強度のバランスに優れる点で好ましく、特にメタクリル酸が好ましい。

エチレン性不飽和酸単量体の使用量は、全単量体の0.1～20重量%、好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%である。0.1重量%より少なくなるとディップ成形物の引張強度が低下し、逆に20重量%より多くなるとディップ成形物の引裂強度が低くなるとともに、風合いが硬くなる。

その他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン性不飽和ニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和酸誘導体系単量体、架橋性単量体等を使用することができる。これらの単量体の種類及び使用量は、目的とするディップ成形物に要求される風合い、耐油性、機械的強度等の各種特性を勘案して適宜決定するが、なかでもエチレン性不飽和ニトリルが耐油性に優れる点で好ましい。

エチレン性不飽和ニトリル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられ、なかでもアクリロニトリルが好適に使用される。エチレン性不飽和ニトリル単量体の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、好ましくは全単量体の9～50重量%、より好ましくは20～45重量%である。この量が少ないと、ディップ成形物の耐油性が悪くなり、多いとディップ成形物の風合いが硬くなる。

芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられ、なかでもスチレンが好適に使用される。芳香族ビニル単量体の使用量は、目的とする手袋の要求特性に応じて決定すればよいが、通常、単量体の10～89.9重量%、好ましくは20～80重量%である。この量が少ないとディップ成形物の風合いが柔らかくなりすぎ、多いとディップ成形物の風合いが硬くなる。

エチレン性不飽和酸誘導体系単量体の具体例としては、例えば、エチレン性不飽和酸エステル単量体、エチレン性不飽和酸アミド単量体等が挙げられる。エチレン性不飽和酸エステル単量体は、エチレン性モノ不飽和酸又はエチレン性多価不飽和酸と、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。これらの具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸1-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチル-6-シアノヘキシル、

(メタ) アクリル酸 3-シアノプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチル等の(メタ) アクリル酸エステル; マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等の多価カルボン酸エステル; 等が挙げられる。

エチレン性不飽和酸アミド単量体の具体例としては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチロール(メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ) アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ) アクリルアミド等の(メタ) アクリルアミド系単量体等が挙げられる。

架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等の共役ジビニル化合物; ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ) アクリレート等のポリ(メタ) アクリレート化合物等が挙げられる。

本発明のディップ成形用ラテックスは、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量(以下、「表面酸基量」という。)と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量(以下、「水相酸基量」という。)との合計(以下、「総酸基量」ということがある。)が、塩酸当量換算で、共重合体 1 g 当り 0.1~2 ミリ当量、好ましくは 0.15~1.8 ミリ当量のものである。総酸基量が 0.1 ミリ当量未満の場合は、手袋にした場合の架橋が不十分で引き裂き強度が弱くなり、また、ラテックスのコロイド安定性が不足するため、架橋剤等を配合する時、凝固物を発生させることがある。2 ミリ当量を超える場合には、親水性成分が過多となり、手袋を水に浸漬した時に強度が低下しやすくなる。

ラテックスの総酸基量を上記範囲内に制御するための方法は特に限定されないが、通常、重合に使用するエチレン性不飽和酸単量体の種類、量又は重合反応系への添加時期等を調整することにより行われる。そのほか、乳化剤又は重合開始剤の種類又は量; 重合系の pH 等を調整する方法を併用することが可能である。

本発明のディップ成形用ラテックスは、下記(1)式

$$1.5\% \leq \text{CS2 値}, \text{CS1 値} \leq 3.0\% \quad (1)$$

CS1値：100mlのビーカーに0.1重量%刻みで濃度の異なるNaCl溶液を各30ml入れ、その中に固形分濃度5%のラテックス1滴（約0.2cm³）滴下した時ラテックスが凝固する最小の濃度

CS2値：100mlのビーカーに0.1重量%刻みで濃度の異なるNaCl溶液を各30ml入れ、その中に固形分濃度45%のラテックス1滴（約0.2cm³）滴下した時ラテックスが凝固する最小の濃度

に定義される化学的安定性指数CS値を有することが、均一な膜厚の手袋を与える点で、好ましい。

CS2値が小さくなるとラテックスの化学的安定性が低下し、酸化亜鉛、硫黄ディスプレイ等との配合時に凝固物（コアギュラム）が生じ易く、更にディップ成形性が悪くなり膜厚が均一とならない。また、CS1値が大きくなると化学的安定性が高くなり、膜の生成が悪くディップ後に、型を引き上げた場合、配合液が凝固せず、垂れてしまい膜厚が不均一になる。

ラテックスの化学的安定性をコントロールする方法としては、特に限定されないが、単量体混合物中のエチレン性不飽和酸単量体量、単量体混合物を重合する際の乳化剤量及び得られる共重合体ラテックスのpHをコントロールすること等が挙げられる。

本発明のディップ成形用ラテックスは、通常、常法に従って乳化重合法で製造される。乳化重合の温度は、通常、0～100℃であるが、45℃以下で行うと、機械的強度、風合いに優れたディップ成形物が容易に得られる。また、単量体混合物の添加方法は特に限定されず、単量体混合物を重合反応器に一括して仕込む方法、単量体混合物を重合反応器に連続的に供給する方法、単量体混合物の一部を重合反応器に仕込み、その残りの単量体を重合反応器に連続的に供給する方法等のいずれを採用してもよい。

重合に用いられる重合開始剤は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,

5-ジハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ- α -クミルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。過酸化物開始剤は、ラテックスを安定して製造することができ、しかも、機械的強度が高く、風合いが柔らかなディップ成形物が得られるので好ましく用いられる。開始剤の使用量は、その種類によって若干異なるが、単量体混合物に対して、0.01~0.6重量%であることが好ましい。

また、過酸化物開始剤と還元剤を組み合わせ、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。還元剤の具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、種類によって若干異なるが、過酸化物1重量部に対して0.03~10重量部であることが好ましい。

これらの開始剤のうち、過酸化物開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス系重合開始剤がより好ましい。

重合に用いられる乳化剤も特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸の如き脂肪酸及びその塩、高級アルコール硫酸エステル、アルキルスルホコハク酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩等のアニオン性乳化剤；トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドの如きアンモニウムクロライドや、ベンジルアンモニウム塩等及び第4級アンモニウム塩等のカチオン性乳化剤； α , β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α , β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリアルエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。特に、アニオン性乳化剤又は非イオン性乳化剤が好適に用い

られる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組合せて用いることができ、その使用量は、通常、単量体混合物に対して0.1～9重量%である。

また重合に際して、必要に応じて分子量調整剤、粒径調整剤、老化防止剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

重合は、通常、転化率90%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは99%以上になるまで行われる。得られるラテックスの粒径は、通常、0.07～0.3 μm 、好ましくは、0.08～0.2 μm である。粒径が過度に小さいとラテックスの粘度が高くなって取扱いが困難になり、更に配合安定性も低下する。逆に過度に大きいとディップ成形物の成膜性が悪くなる。

本発明のディップ成形用ラテックスは、老化防止剤として、ラジカル連鎖禁止作用のあるフェノール系化合物を含有することが好ましい。フェノール系化合物はディップ成形物に対して非汚染性であり、臭気も少なく、さらに後工程においてディップ成形物を塩素化処理してもピンク色に変色する問題を引き起こす恐れがない（耐ピンキング性に優れる）。なお、この塩素化処理は、手袋のようなディップ成形物の内表面同士が密着して、互いに剥がれ難くなる問題を解消する為の方法のひとつである。

フェノール系化合物の他に芳香族アミン化合物を用いることもできるが、ディップ成形物に対して汚染性であり、更に臭気の問題も起こしやすい。また、老化防止剤として、過酸化分解作用のある化合物も使用できるが、熱、紫外線によって黄色変色が発生し、それ単独では老化防止効果が小さい。

フェノール系化合物には、モノフェノール化合物、ビス、トリス、ポリフェノール化合物、チオビスフェノール化合物等がある。その具体例として、モノフェノール化合物としては、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジ-*o*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、ブチル化-*o*-ブチル化フェノール等があり、ビス、トリス、ポリフェノール化合物としては、2,2'-メチレンビス-(6- α -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*p*-クレゾールとジシクロ

ペンタジエンのブチル化反応生成物、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、変性ポリアルキル亜りん酸塩化多価フェノール等があり、チオビスフェノール化合物としては、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)等を挙げることができる。

フェノール系化合物の中でも、常温で固体で、且つその融点がディップ成形物の製造で曝される最高温度より低いことが好ましい。通常、ディップ成形物にかかる最高温度は120℃程度である。老化防止剤が常温で液状であると臭気があり、融点が120℃より高いとディップ成形時に老化防止剤が溶融せずにディップ成形物に均一に浸透しにくくなる。上記の点を勘案して、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p*-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物等がより好ましく使用される。

老化防止剤の使用量は、目的とするディップ成形物の要求特性に応じて決定すればよいが、ラテックス固形分100重量部に対して0.1～3重量部が好ましく、0.3～1重量部がとくに好ましい。この使用量が少ないと、熱変色、紫外線変色、強度低下が起こりやすくなり、多くなると耐熱変色性、耐光変色性、強度維持における添加効果が低下してくる。

老化防止剤をラテックスに添加する方法は、特に限定されないが、ラテックスとの混合の容易さを考慮して、通常、エマルジョンやディスパージョンのような液状の分散体で添加される。これらの分散体は、通常、エマルジョン法又は粉砕法によって調製される。

エマルジョン法は、必要に応じて加熱することにより液状にした老化防止剤、乳化剤及び温水とを、十分に高速攪拌してエマルジョンとする方法である。水を媒体とするため、使用できる老化防止剤の融点は、通常、水の沸点である100℃以下、好ましくは90℃以下である。

粉砕法は、エマルジョン法では使用できない融点が高い固体上のものを機械的に細粒化し、それを分散体にする方法である。粉砕法には、ターボミル、ジェットミル等を用いる乾式粉砕と、コロイドミル等を用いる湿式粉砕法がある。粉砕による到達粒径が小さいこと及び粉砕時の発熱が少ないことから湿式粉砕法が好ましく、

その中でも、メディア式湿式粉碎法が好ましい。メディア式湿式粉碎法では、ボールミル、高速ビーズミル等が用いられるが、なかでも高速ビーズミルによる粉碎が好ましい。

高速ビーズミル法は、円筒状の容器に球状のメディアを充填し、アジテーターシャフトを用いて高速回転させ、メディアを運動させた中に老化防止剤をポンプ等を用いて供給することにより回分式または連続的に粉碎する方法である。メディアには、通常、直径0.5 mm以上、好ましくは直径0.5～10 mm、さらに好ましくは0.5～3 mmの小粒径ビーズが用いられる。ビーズの密度は、通常、 2 g/cm^3 以上である。ビーズの材質としては、ジルコニアなどの高硬度のセラミックス；スチールなどの高硬度金属が好適に用いられる。ビーズの好ましい充填量は、粉碎効率を考慮すると60～95%であり、さらに好ましくは70～85%である。

本発明のディップ成形物は、上記のディップ成形用ラテックスを常法に従ってディップ成形して得られる。通常、ディップ成形は、ディップ成形用配合液に型を浸漬し、型の表面にラテックスを沈着させた後、型をディップ成形用配合液から引き上げ、乾燥することにより行われる。ディップ成形法の実例としては、直接浸漬法、アノード凝着浸漬法、ティーク凝着浸漬法などが挙げられる。

ディップ成形用配合液には、ディップ成形用ラテックスの他に、通常、加硫剤（架橋剤）、ラテックスを金属イオン架橋させる為の加硫助剤、加硫促進剤、pH調整剤としての塩基等が配合される。また必要に応じて、老化防止剤、充填剤、増粘剤等を配合することができる。本発明のディップ成形用ラテックスは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができ、また本発明の目的を損なわない限り、その他のラテックスを併用することもできる。

本発明においては、架橋剤として硫黄または硫黄化合物が用いられる。その使用量は、ラテックス固形分100重量部当たり、通常、0.3～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。また、機械的強度をより向上させるには、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛等の金属酸化物、とくに酸化亜鉛を加えることが好ましい。その使用量は、ラテックス固形分100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。この使用量が少ないと強度が小さくなり、逆に多くなると強度等に及ぼす添加効果が飽和する為、経済的でない。これらの金

属酸化物だけで架橋することも可能であるが、金属架橋のみでは風合いが硬くなりやすいので、硫黄と金属酸化物を併用し硫黄架橋と金属架橋を共存させることが好ましい。

ディップ成形においては、型を配合液に浸漬する前又は型を配合液から引き上げた後、凝固剤で処理することが必要である。処理方法としては、浸漬前の型を凝固剤の溶液に浸漬して型に付着させる方法、ラテックスを沈着させた型に凝固剤の溶液を振りかける方法などがある。凝固剤としては、例えば、硝酸カルシウム、塩化カルシウム等の多価金属塩が用いられる。

ディップ成形用配合液から引き上げた後、温水処理又は熱処理を行う。温水処理又は熱処理を行うことによって、余剰の単量体及び配合助剤が除去され、また共重合体の架橋反応が促進される。温水処理又は熱処理の方法は特に限定されず、例えばラテックスを沈着させた型を温水に浸漬する方法、ラテックスを沈着させた型にオープン等の中で温風を吹き当てる方法、ラテックスを沈着させた型に赤外線を照射する方法などを挙げることができる。

本発明によれば、このようにしてディップ成形物が得られる。成形物の形状はとくに制限されず、その具体例として、指サック、薄物手袋、中厚手袋、サポートされた手袋、哺乳瓶用の乳首、スポイト、水枕、カテーテル、気球、風船、人形などが挙げられる。なかでも、本発明のディップ成形用ラテックスは厚みが0.1～0.3ミリメートルの薄物手袋用に有用であり、このラテックスを用いて成形される薄物手袋は蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れているので、手術用および診断用に好適に使用できる。またディップ成形物は、必要に応じて、その表面をタルク、炭酸カルシウムなどの無機粒子；でんぷん粒子、ポリスチレン粒子などの有機粒子；シリコンオイルなどでコーティングされていてもよい。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、実施例及び比較例中の部及び%は重量基準であり、ラテックスの重量は固形分換算である。また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたものである。

(共重合体ラテックス1g当りの総酸基量)

図1は、共重合体の表面酸基量及び共重合体ラテックスの水相酸基量の測定方法に従って、共重合体ラテックスに塩酸を添加していくときの共重合体ラテックスの電気伝導度の変化を示す。

蒸留水で洗浄した150mlのガラス容器に、固形分濃度を2%に調整した共重合体ラテックス50gを入れ、溶液電導率計（京都電子工業社製：CM-117、使用セルタイプ：K-121）にセットして攪拌する。以後、攪拌は塩酸の添加が終了するまで継続する。共重合体ラテックスの電気伝導度が2.5～3.0（mS）になるように、0.1規定の水酸化ナトリウム（和光純薬社製：試薬特級）を共重合体ラテックスに添加した後、6分経過してから電気伝導度を測定する。この値を測定開始時の電気伝導度とする。この共重合体ラテックスに0.1規定の塩酸（和光純薬社製：試薬特級）を0.5ml添加して30秒後に電気伝導度を測定する。再び0.1規定の塩酸を0.5ml添加して30秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、30秒間隔で、共重合体ラテックスの電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返しおこなう。

得られた電気伝導度データを、縦軸：電気伝導度（mS）、横軸：添加した塩酸の累計量（ミリモル）としたグラフ上にプロットすると、図1のように3つの変曲点を有する塩酸量－電気伝導度曲線が得られる。3つの変曲点のX座標及び塩酸添加終了時のX座標を、値が小さい方から順にそれぞれ P_1 、 P_2 、 P_3 及び P_4 とし、X座標が零から P_1 まで、 P_1 から P_2 まで、 P_2 から P_3 まで及び P_3 から P_4 まで、の4つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線 L_1 、 L_2 、 L_3 及び L_4 を求める。 L_1 と L_2 との交点のX座標を A_1 （ミリモル）、 L_2 と L_3 との交点のX座標を A_2 （ミリモル）、 L_3 と L_4 との交点のX座標を A_3 （ミリモル）とする。

共重合体1g当りの表面酸基量及び共重合体1g当りの水相酸基量は、それぞれ、式（a）及び式（b）から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。従って、共重合体ラテックス1g当りの酸基量は式（c）に表す様に、それらの式（a）及び式（b）の合計となる。

$$(a) \text{ 重合体 } 1 \text{ g 当りの表面の酸基量} = A_2 - A_1$$

$$(b) \text{ 重合体 } 1 \text{ g 当りの水相中の酸基量} = A_3 - A_2$$

(c) 共重合体ラテックス 1 g 当りの総酸基量 = (a) + (b)

(風合い)

ディップ成形物をダンベル変形 2 号 (小型) で打ち抜いて試験片を作製し、引張速度 500 mm/分で引っ張り、伸び率が 300% の時の引張強度を測定した。数値の小さい方が風合いが柔らかいことを示す。

(引張強度)

上記試験片を引張速度 500 mm/分で引っ張り、破断直前の引張強度を測定した。

(水浸漬後強度)

上記試験片を水に 3 時間浸漬し、余分な水を拭き取った後、引張速度 500 mm/分で引っ張り、破断直前の引張強度を測定した。

(CS 値)

100 ml のビーカーに 0.1% 刻みで異なる濃度の NaCl 溶液を各 30 ml 入れ、その中にラテックスを 1 滴 (約 0.2 cm³) 滴下し、ラテックスが凝固する濃度を測定した。これをラテックス固形分濃度 5%、45% についてそれぞれ行い、そのときの測定値をそれぞれ CS1 値、CS2 値とした。固形分濃度 5% のラテックスは、固形分濃度 45% のラテックスに軟水を加えて調製した。

(成膜性)

手袋型の表面に形成した固形皮膜物を、その型から剥して得た手袋形状のディップ成形物の成膜状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

評価基準 ○: 全体的にムラのない連続膜を形成

△: 部分的にムラのある連続膜を形成

×: 亀裂、穴などのある不連続な膜を形成

(膜厚及びその単分散性比)

ディップ成形物の線を引いた部分の膜厚を 20 箇所測定し、その平均値及び標準偏差を求めた。膜厚は平均値で示し、膜厚の単分散性比は標準偏差を平均値で除して百分率で表した。数値の小さい方が均一成膜性が良い。

(耐油性)

ディップ成形物を直径 20 mm の円形に打ち抜いて試験片を作製し、所定の試験

油に25℃で48時間浸漬した後、試験片の面積を測定し、試験油に浸漬前と浸漬後との面積の変化を浸漬前の面積で除した値（面積膨潤率）を求め、耐油性の指標とした。数値が小さい方が耐油性が高い。

（耐熱変色性）

ディップ成形物の試験片をオープンに入れ、大気雰囲気中、160℃で10分間加熱した後、イエローインデックス（黄色み度：以下「Y. I.」という）を色差計（スガ試験機株式会社）で測定した。数値の小さい方が耐熱変色性に優れる。

（耐光変色性）

ディップ成形物の試験片を耐光試験機（スガ試験機株式会社：ロングライフタイプ）を使用して、大気雰囲気中、63℃で16時間紫外線照射した後、Y. I. を色差計で測定した。数値の小さい方が耐光変色性に優れる。

（耐ピンキング性）

5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液99部と濃塩酸1部とを混合して調整した遊離塩素溶液に、ディップ成形物を48時間浸漬し、取り出した後、2%アンモニア水溶液で十分洗浄し、更に水洗いした後、50℃のタンブラーで乾燥する。そのディップ成形物のa*値（赤み度）を色差計で測定した。数値が小さい方が耐ピンキング性に優れる。

（実施例1）

窒素置換した重合反応器に、アクリロニトリル34部、1,3-ブタジエン59部、メタクリル酸7部、分子量調整剤（TDM：t-ドデシルメルカプタン）0.5部、軟水150部、乳化剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）2.5部、開始剤（過硫酸カリウム）0.2部及び還元剤（エチレンジアミン四酢酸）0.1部を仕込み、重合温度を30℃に保持して20時間反応させた後、反応停止剤を添加して重合を終了した。

得られたラテックスから未反応単量体を除去した後、共重合体ラテックスのpH及び濃度を調整して、固形分濃度45%、pH8.3の共重合体ラテックスAを得た。得られたラテックスの物性を表1に示す。

硫黄1.0部、酸化亜鉛1.0部、酸化チタン1.0部及び水酸化カリウム0.03部、水3.2部を混合して調製した固形分濃度50%の加硫剤分散溶液7部を、

固形分濃度 45% のラテックス A 220 部に混合してディップ成形用配合液を得た。この一方、硝酸カルシウム 20 部、非イオン性乳化剤（エマルゲン—810：花王社製品）0.05 部及び水 80 部を混合して調製した固形分濃度 20% の凝固剤溶液に手袋型を 1 分間浸漬し、引き上げ後 3 分間 50℃ で乾燥して、凝固剤を手袋型に付着させた。次に、凝固剤の付着した手袋型をディップ成形用配合液に 6 分間浸漬し、引き上げ後その手袋型を 20℃ で 3 分間乾燥させた。次に、その手袋型を 80℃ で 20 分間乾燥機にて乾燥させ、引続き 120℃ 迄昇温し、25 分間熱処理して、手袋型の表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を手袋型から剥し手袋形状のディップ成形物を得た。このディップ成形物の評価結果を表 1 に示す。

（実施例 2～4、比較例 1～3）

単量体組成を変えた他は実施例 1 と同様にして、固形分濃度 45%、pH 8.3 の共重合体ラテックス B～G を得た。得られたラテックスの物性を表 1 に示す。

ラテックス A の代わりに、それぞれラテックス B～G を使用すること以外は、実施例 1 と同様にしてディップ成形物を得た。これらのディップ成形物の評価結果を表 1 に示す。

表 1 のディップ成形物の評価結果から、本発明の共重合体ラテックスを用いた実施例 1～4 のディップ成形物は、風合いが柔らかく、引張強度及び水浸漬後強度も高いことがわかる。これに対して、総酸基量が小さいラテックス E を使用すると、風合いは柔らかいが、引張強度及び水浸漬後の強度が低くなる（比較例 1）。また、総酸基量が大きいラテックス F やラテックス G を使用すると、引張強度は高いが、風合いが硬く、水浸漬後の強度も低くなる（比較例 2、比較例 3）。

表 1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	1	2	3	
(単量体)								
アクリロニトリル (部)	34		45			20	25	
スチレン (部)		20		50	50			
1, 3-ブタジエン (部)	59	65	50	48	50	50	60	
メタクリル酸 (部)	7	15				30	5	
アクリル酸 (部)			5	2			10	
ラテックス	A	B	C	D	E	F	G	
(ラテックス物性)								
総酸基量 (ミリ当量)	1.07	1.51	1.02	0.46	0.02	3.25	2.44	
(ディップ成形物物性)								
風合い (kg/cm ²)	46	38	52	30	10	100	82	
引張強度 (kg/cm ²)	360	310	370	250	60	540	480	
水浸漬後強度 (kg/cm ²)	250	200	260	240	51	90	120	

(実施例 5～10)

表 2 に示す単量体混合物を使用する以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス H～M を得た。但し、ラテックス M は、調製後のラテックス pH を 5.6 にした。

ラテックス H～M の総酸基量は、共重合体 1 g 当たり 0.15～1.8 ミリ当量の範囲内であった。ラテックス H～M の CS1 値および CS2 値を測定し、結果を表 2 に示す。

硫黄 1.0 部、酸化亜鉛 1.5 部、酸化チタン 0.7 部及び水酸化カリウム 0.03 部、水 3.2 部を混合して調製した固形分濃度 50% の加硫剤溶液 7 部を使用すること、ラテックス A にかえてラテックス H～M を使用すること以外は、実施例 1 と同様にしてディップ成形物を得た。これらのディップ成形物の評価結果を表 2 に示す。

実施例 5～10 のディップ成形物は、風合いが柔らかく引張強度が高く、例示した範囲では、耐油性に大差は無かった。また、水浸漬後の強度も高かった。

表 2 の結果から、CS1 値及び CS2 値が 1.5% 以上、かつ 3.0% 以下のラテックス H～J を使用して得られた実施例 5～7 のディップ成形物は、均一成膜性に優れていることがわかる。CS2 値が 1.5% 未満のラテックス K 及び M を使用すると、成膜性が十分でなく、ムラのない膜を作るにはより多量のラテックスを使用することが必要であった（実施例 8、実施例 10）。また CS1 値が 3.0% を超えるラテックス L を使用する場合も、成膜性がやや不十分であり、厚みムラのない膜を作るにはより多量のラテックスを使用することが必要であった（実施例 9）。

表 2

	実施例					
	5	6	7	8	9	10
(単量体)						
アクリロニトリル (部)	35	45	35	40	20	30
1, 3-ブタジエン (部)	50	50	63	57	70	60
メタクリル酸 (部)	15	5	2	3	10	10
ラテックス	H	I	J	K	L	M
(ラテックス物性)						
CS1値 (%)	2.7	2.3	2.2	1.4	3.3	1.9
CS2値 (%)	2.2	1.7	1.5	0.6	2.5	1.2
(ディップ成形物物性)						
成膜性	○	○	○	×	△	×
膜厚 (mm)	0.2	0.26	0.29	0.45	0.18	0.32
膜厚単分散性比 (%)	6	4.5	3.8	2.8	12.2	3.5
風合い (kg/cm ²)	60	44	38	40	54	57
引張強度 (kg/cm ²)	420	340	300	310	390	400
耐油性 (%) JIS #3	2	0	2	2	3	2
イカ油	11	4	12	12	12	11
ガソリン	23	12	22	21	26	23

表 3

	実施例					
	11	12	13	14	15	16
(単量体)						
アクリロニトリル (部)	23		45		34	20
スチレン (部)		44		42		
1, 3-ブタジエン (部)	65	50	53	56	59	68
メタクリル酸 (部)	12	6	2	2	7	12
ラテックス	N	P	Q	R	S	T
老化防止剤	2,5-ジ- t-アミルハイ ド・ロキノン	p-クレゾ- ールとジ・シ ロペンタジ エンのフチ ル化反応 生成物	フチル化ノ ニル化フェノ ール	N-フェニル- N'- (1,3-ジ メチルフチ ル)-p-フェ ニルジ・アミ ン	N,N'-ジ -2-ナフチル -p-フェニル ジ・アミン	ジ・チオカル ハ・ミン酸ニ ッケル
融点 (°C)	172	115	<30	44	225	85
分散方法	ビーズミル	ビーズミル	エマルジョン	エマルジョン	ビーズミル	ビーズミル
(ディップ成形物物性)						
耐熱変色性	56.8	55.2	55.7	55.4	55.9	65.3
耐光変色性	52.7	50.9	51.2	50.3	51.5	60.2
耐ピンキング性	0.18	0.10	0.12	3.21	3.12	2.10

(実施例 11～16)

表 3 に示す単量体混合物を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてラテックス N～T を得、それぞれのラテックスの固形分 100 部に対して表 3 に示す老化防止剤 0.5 部を添加した。ラテックス A に代えて、これらの老化防止剤を含有するラテックスを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてディップ成形物を得た。

なお、ビーズミルによる分散方法としては、ジルコニア製の直径 0.5 mm ビーズ（装入量：ミル容積の 80%）を入れたリングミル分散機（RG-100：（株）荒木鉄工製）を用い、エマルジョン法による分散方法としては、55℃の条件で、TK ホモミキサー（4D 型：特殊機化工業製）を用いて、それぞれ固形分濃度 50% の分散液を調製する方法を採用した。

これらのディップ成形物の評価結果を表 3 に示す。なお、いずれも均一成膜性に優れ、風合いが柔らかく、引張強度および水浸漬後の強度は高いものであった。

表 3 の結果から、フェノール系化合物を添加すると、得られるディップ成形物は、耐熱変色性及び耐光変色性及び耐ピンキング性に優れていることがわかる（実施例 11～13）。これに対して、芳香族アミン化合物を添加すると、耐熱変色性及び耐光変色性は良いが、耐ピンキング性にやや難がある（実施例 14 及び 15）。また、過酸化物分解作用のあるジチオカルバミン酸塩を添加すると、耐熱変色性、耐光変色性、耐ピンキング性ともにフェノール系化合物に比べて劣っている（実施例 16）。

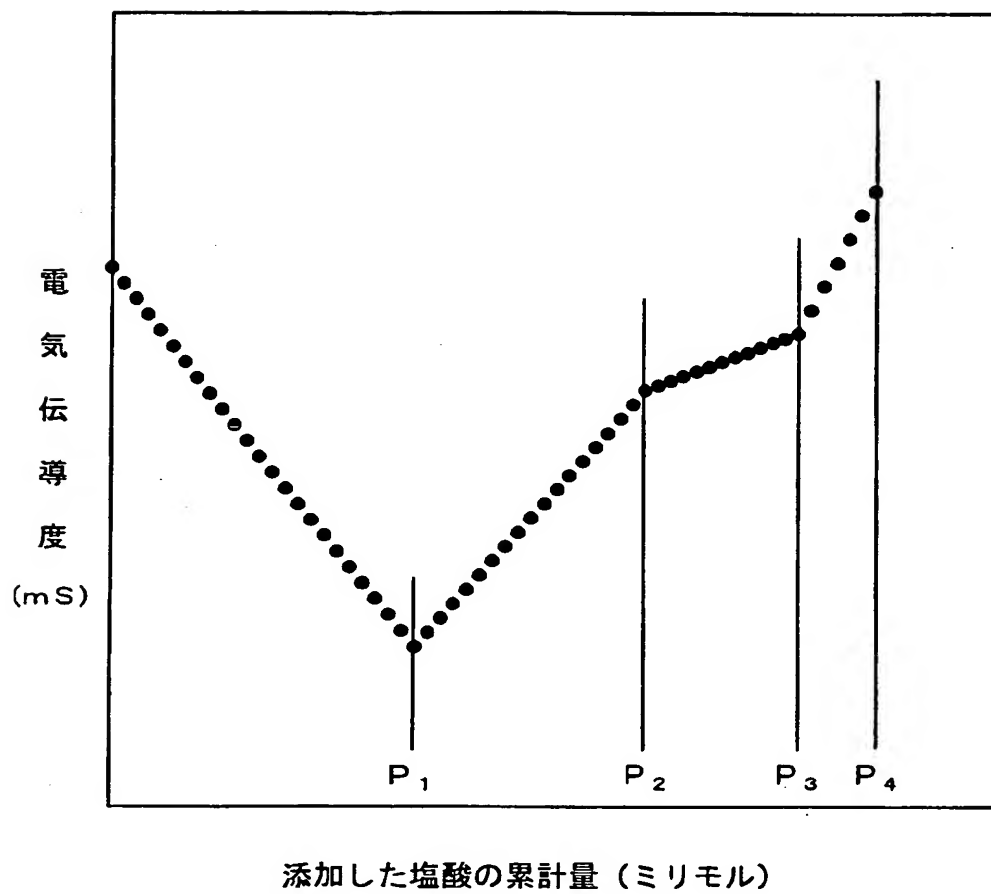
産業上の利用可能性

かくして本発明によれば、蛋白アレルギーを引き起こす恐れがなく、風合いが柔らかく、しかも機械的強度に優れたディップ成形物及びそのためのディップ成形用ラテックスを得ることができる。

請求の範囲

1. 共役ジエン単量体10～90重量%、エチレン性不飽和酸単量体0.1～20重量%及びこれらの単量体と共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体10～89.9重量%からなる単量体を重合して得られる共重合体のラテックスであって、ラテックスを構成する共重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と該共重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、共重合体1g当たり0.1～2ミリ当量であることを特徴とするディップ成形用ラテックス。
2. エチレン性不飽和酸単量体がエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体である請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックス。
3. その他のエチレン性不飽和単量体がエチレン性不飽和ニトリル単量体および/または芳香族ビニル単量体を含むものである請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックス。
4. 共重合体のラテックスが、下記式(1)式に定義される化学的安定性指数CS値を有する請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックス。
$$1.5\% \leq CS2 \text{ 値}, CS1 \text{ 値} \leq 3.0\% \quad (1)$$
5. ラテックス固形分100重量部に対して、老化防止剤0.1～3重量部含有してなる請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックス。
6. 老化防止剤がフェノール系老化防止剤である請求の範囲5記載のディップ成形用ラテックス。
7. 老化防止剤が、常温で固体で、かつその融点がディップ成形物の製造で曝される最高温度より低いものである請求の範囲5記載のディップ成形用ラテックス。
8. 老化防止剤が高速ビーズミルにより粉碎されたものである請求の範囲5記載のディップ成形用ラテックス。
9. 請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなるディップ成形物。
10. 請求の範囲1記載のディップ成形用ラテックスをディップ成形してなる薄物手袋。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L 9/10, B29C 41/14, A41D 19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L9/10, 47/00, C08F 236/04, B29C 41/14, A41D 19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-247266, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims & EP, 559150, A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2000 (08.09.00)Date of mailing of the international search report
19 September, 2000 (19.09.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/04169

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹, C08L 9/10, B29C 41/14, A41D 19/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08L9/10, 47/00, C08F 236/04, B29C 41/14, A41D 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-247266, A (日本ゼオン株式会社), 24. 9 月. 1993 (24. 09. 93), 特許請求の範囲 & EP, 559150, A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.